

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 87108897.7

(51) Int. Cl. 4: **D21H 1/10**

(22) Anmeldetag: 22.06.87

(30) Priorität: 19.09.86 DE 3631835

(36) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.88 Patentblatt 88/13

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: KÄMMERER GMBH
Römereschstrasse 33
D-4500 Osnabrück(DE)

(72) Erfinder: Reinhardt, Bernd, Dr.-Ing.
Bohnenkampstrasse 24
D-4500 Osnabrück(DE)
Erfinder: Arneberg, Ulrik, Dipl.-Ing.
Adlerweg 14
D-4512 Wallenhorst 1(DE)

(74) Vertreter: Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem.
Hubertusstrasse 2
D-3000 Hannover 1(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung vergilbungsresistenter Papiere, insbesondere gegenüber Hitzeelwirkung.

(57) Beschrieben wird die Zusammensetzung von weitgehend aus gebleichten Zellstoffasern bestimmter Art und Herkunft in Kombination mit üblichen chemischen Hilfsmitteln, wie Leimungs-, Retentions- und Naßfestmittel bestimmter Ionenladung, sowie Weißpigmenten als Füllstoffe, bestehenden Papierbahnen, hergestellt im vorzugsweise neutralen bis alkalischen pH-Bereich, welche zusätzlich mit einem unpigmentierten oder pigmentierten Oberflächenauftrag versehen sind, der stark hygroskopisch wirkende Zusätze enthält und als vergilbungsresistente Materialien, insbesondere gegenüber Temperatureinwirkung, z.B. als Trägerpapier für Schaumtapeten, Trennpapier für Kunstleder oder als Basispapier für andere Beschichtungen dienen, wobei die Papierbahn aus Sulfatzellstoff von Pappel-, Eukalyptus- und Kiefernholz besteht mit einem Mahlgrad von 15 bis 60° SR im Verhältnis von 15:85 bis 85:15, und daß die Papierbahn mit einem Oberflächenauftrag aus einem stark hygroskopischen Zusatz versehen wird, der 5 bis 100 % der Bindemittelmenge ausmacht.

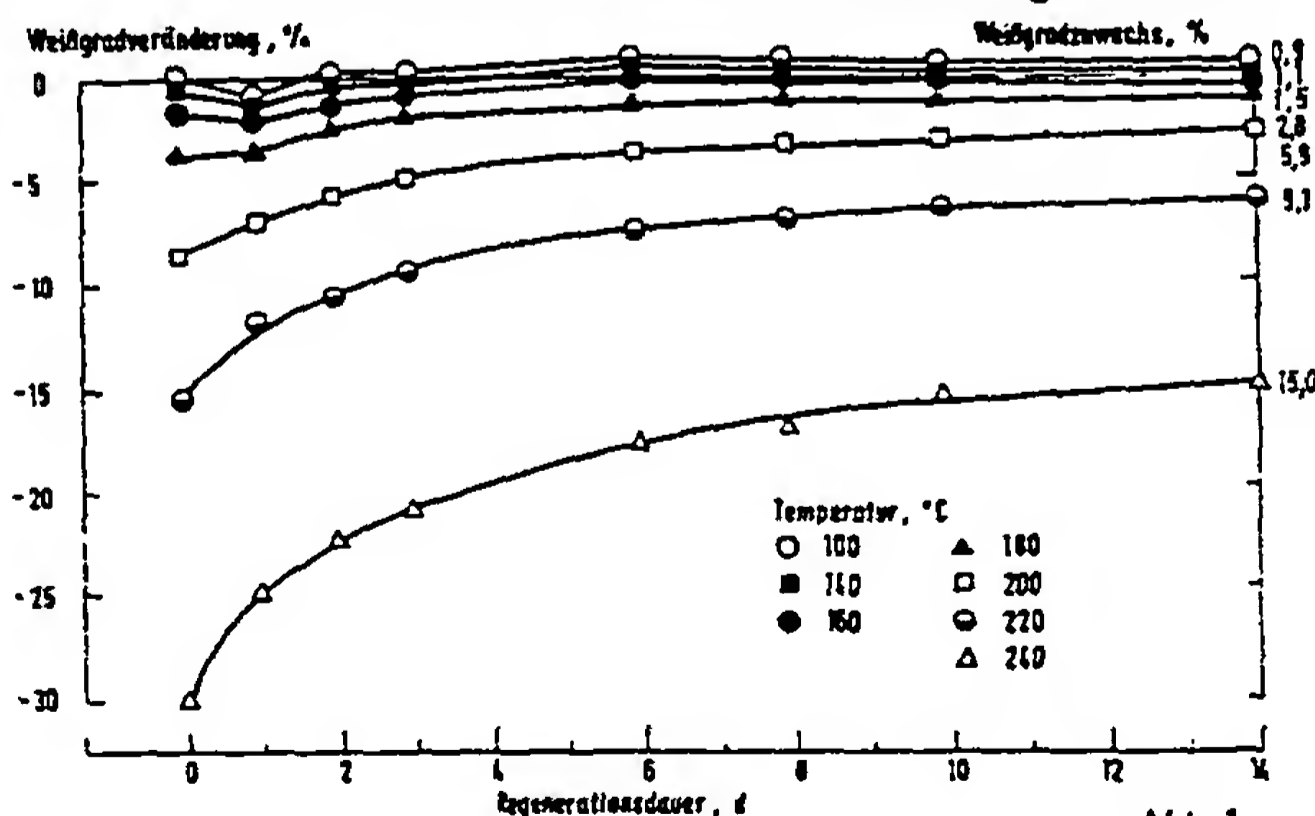


Abb. 1

EP 0 261 316 A1

Verfahren zur Herstellung vergilbungsresistenter Papiere, Insbesondere gegenüber Hitzeeinwirkung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aus speziellen Zellstoffen, Füllstoffen und chemischen Hilfsmitteln bestehenden Papierbahnen, die zusätzlich mit einem Oberflächenauftrag versehen sind, der Zusätze stark hygroskopischer Substanzen enthält.

Es ist bekannt, daß unter dem Einfluß von Licht, Wärme, Feuchtigkeit oder Chemikalien bei allen gebleichten Zellstoffen und der daraus hergestellten Papiere eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Farbumkehr erfolgt. Diese Vergilbungsneigung, charakterisiert durch einen unterschiedlichen Weißgradabfall, wurde allgemein als ein unabänderliches negatives Qualitätsmerkmal angesehen. Erst in den letzten Jahren ist ein vermehrtes Interesse an dem Problem der lichtinduzierten Vergilbung festzustellen, die als äußerst komplexer Abbauvorgang verschiedener Zellulosebestandteile erkannt wurde. Verschiedene Forschungsarbeiten hatten die Klärung dieser komplexen Ursachen und die Bewertung der Vergilbungsneigung sowie die Möglichkeiten einer Weißgradstabilisierung oder zumindest Vergilbungsreduzierung gebleichter Zellstoffe und daraus hergestellter Papiere zum Inhalt.

Bisher muß die Vergilbungsproblematik von Holzstoffen in ihrer Gesamtheit als nicht gelöst betrachtet werden (s. "Das Papier" (1985) 10 A, S. V 14 - V 23). Außerdem wurde oft nicht unter licht-, hitze-, feuchte- oder chemikalieninduzierten Vergilbungsreaktionen unterschieden, die unter unterschiedlichen Abbaumechanismen verlaufen.

Die Vergilbung von Papier wird üblicherweise unter Anwendung von meist energiereicher UV-Strahlung und/oder von Temperatur im Labor beschleunigt nachvollzogen. Die üblichen Behandlungstemperaturen liegen dabei zwischen 70 und 130°C, wobei bei tieferen Temperaturen oftmals mit einer definierten relativen Feuchtigkeit gearbeitet wurde. Die Einwirkungsdauer auf das Prüfmedium liegt dabei zwischen 4 und 168 Stunden ("Zellstoff und Papier" (1976) 6, Seite 166 -170).

Zur Weißgradstabilisierung oder zumindest Vergilbungsreduzierung gebleichter Zellstoffe wurden in der Fachliteratur zahlreiche Maßnahmen vorgeschlagen, die die Optimierung des Bleichprozesses zum Inhalt hatten (s. "Tappi" (1976) 6, Seite 1070 - 1074; "Das Papier" (1985) 10 A, S. V 14 -V 23).

Trotzdem konnte bisher die Vergilbungsneigung gebleichter Zellstoffe nur teilweise verhindert werden. Beispielsweise wurde der Zusatz spezieller chemischer Hilfsmittel wie UV-Absorber auf Basis von Titandioxid oder Zinkoxid oder Natriumsulfit zur Reduzierung der lichtinduzierten Vergilbung von Holzstoff empfohlen (Tappi Research and Development Division Conference 1982, S. 55 - 60).

An anderer Stelle wurde die Verwendung von Antioxidantien auf Basis von Natriumzitraten und -ascorbaten bzw. das Natriumsalz der Thiodipropionsäure zur Reduzierung der lichtinduzierten Vergilbung vorgeschlagen ("Tappi" (1969) 6, S. 1070 - 1074).

Durch Aufsprühen eines Reduktionsmittels auf Basis eines mit Formaldehyd stabilisierten Dithionitsalzes auf die feuchte Zellstoffbahn wurde die hitzeinduzierte Vergilbung nach einer Temperatureinwirkung von 120°C während 6 h deutlich verringert ("Zellstoff und Papier" (1976) 6, Seite 166-170).

Eine umfassende Übersicht über den derzeitigen Erkenntnisstand der lichtinduzierten Vergilbung von gebleichten Zellstoffen, deren Ursachen und Verhütung wurde erst vor kurzem durch J.S. Gratzl in "Das Papier" (1985) 10 A, S. V 14 -V 23 gegeben.

N. Minemura beschreibt schließlich in der japanischen Fachzeitschrift "Mokuzai Gakaishi" (1978) 8, S. 587 - 588, den Vorteil einer Oberflächenbehandlung von Holzstoffen mit einer wäßrigen Lösung von Polyethylenglykolen mit einem Molekulargewicht von 4000 zur weitgehenden Kontrolle der lichtinduzierten Vergilbung. Bei einem Strichauftrag von 11 g/m² (fest gerechnet) auf ein aus Holzschliff gebildetes Papierblatt wurde ein Weißgradabfall um ca 3 % absolut nach 100 h UV-Bestrahlung gegenüber einem Weißgradabfall um ca. 13 % bei unbehandeltem Holzschliff erreicht.

Die licht- und hitzeinduzierte Vergilbung von Papier aus gebleichtem Zellstoff erfolgt jedoch nach völlig unterschiedlichen physikochemischen Reaktionsmechanismen.

In der DE-OS 17 61 775 wird ebenfalls die Verwendung von Polyethylenglykolen mit Molekulargewichten zwischen 1000 und 6000, vorzugsweise zwischen 2000 und 4000 zur Herstellung von hitzebeständigem Sterilisations- und Backpapier empfohlen. Durch einen Zusatz von 2 bis 25 % Polyethylenglykol, bezogen auf das Papiergewicht, wurde ein geringerer Abfall der Festigkeitseigenschaften bei einer Temperatureinwirkung von 180 bis 200°C innerhalb von 40 bis 60 Minuten angestrebt. Die Spezialpapiere werden hierzu mit wäßrigen Lösungen von Polyethylenglykolen imprägniert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein vergilbungsresistentes Papier, insbesondere gegen praxisnahe Temperatureinwirkung herzustellen, das die Nachteile der bisher verwendeten Trägerpapiere aus gebleichten Zellstoffen nicht aufweist, d. h. daß der Weißgradabfall durch Hitzeeinwirkung, wobei Temperaturen über 140°C bis 250°C, vorzugsweise über 200°C, innerhalb relativ kurzer Zeit, vorzugsweise unter 1 Minute, auf das Papier einwirken, weitgehend unterdrückt und/oder eine weitgehende Regenerierung des Ausgangsweißgrades durch geeignete Stoffrezeptierung ermöglicht wird.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Verfahrensmaßnahmen und Stoffe.

Erfindungsgemäß wird ein Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht unter 1000, vorzugsweise zwischen 100 und 500, verwendet. Erst dadurch ist die Herstellung vergilbungsresistenter Papiere bezüglich Hitzeeinwirkung möglich, die zusätzlich eine hervorragende Weißgradregeneration nach Hitzeeinwirkung aufweisen.

Die in den beiden Literaturstellen beschriebenen Anwendungsfälle von Polyethylenglykol betreffen solche Produkte, die ein Molekulargewicht von 1000 bis 6000, vorzugsweise > 2000 bis 4000 aufweisen. Diese höheren Molargewichtsstufen haben jedoch geringe Hygroskopizität, was die nachfolgenden Zahlen veranschaulichen. So verhält sich bei Molekulargewichtsabstufungen von 200:400:600:1500:4000 die zugehörige Hygroskopizität wie 1:0,83 :0,75 : 0,42: 0,08.

Bestandteil der später noch näher beschriebenen Erfindung ist jedoch die Verwendung stark hygroskopischer Substanzen, wie Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht unter 1000, vorzugsweise zwischen 100 und 500. Erst dadurch ist die Herstellung vergilbungsresistenterer Papiere bezüglich Hitzeeinwirkung möglich, die zusätzlich eine hervorragende Weißgradregeneration nach Hitzeeinwirkung aufweisen. Obwohl die dabei auftretenden komplexen Abbau- und Regenerationsvorgänge theoretisch nur unvollständig gedeutet werden können, scheint doch der Grad der Hygroskopizität des verwendeten Produktes, wie z. B. Polyethylenglykol, den Feuchtigkeitsgehalt des Papiers und damit dessen Weißgradstabilität bei Hitzeeinwirkung wesentlich zu beeinflussen. Darauf wird später noch näher eingegangen.

Über den Einfluß chemischer Hilfsmittel auf die Vergilbung von Papier liegen dagegen nur wenige Informationen vor. Es ist allgemein bekannt, daß die lichtinduzierte Vergilbung von Papier durch optische Aufheller, kationische Hilfsmittel und saure Harzleimung verstärkt, dagegen durch eine Neutralleimung, meist kombiniert mit dem Einsatz von Kalziumkarbonat als Füllstoff, die Weißgradstabilität gefördert wird (s. z. B. Wochenblatt für Papierfabrikation (1986) 2, S.41-43). Ebenso scheint die teilweise oder vollständige Regenerierung des Weißgradabfalls bisher nur bei anorganisch pigmentierten Dekorschichtpreßstoffen, die mit energiereicher UV-Strahlung behandelt wurden (lichtinduzierte Vergilbung), bekannt zu sein. Regenerationsvorgänge an anderen durch Licht- oder sogar Hitzeeinwirkung vergilbten Papieren sind bisher in der Fachliteratur nicht erwähnt worden. Die festgestellt voll reversible Vergrauung von Dekorschichtpreßstoffen wurde anhand einer geschlossenen Modellvorstellung des Kreidungszyklus von TiO₂-Oberflächen erklärt (s. Farbe und Lack (1976) 9, S. 805 - 810).

Durch eine 24-stündige künstliche Belichtung im Xenotest erlitten alle geprüften Schichtpreßstoffe einen mehr oder weniger starken Helligkeitsabfall, der jedoch nach 160 Tagen Dunkellagerung wieder eliminiert worden war (s. "Das Papier" (1985) 10, S. - 491).

Während über Ursachen und Reduzierung der lichtinduzierten Vergilbung von Zellstoff und Papier einschließlich Regenerierung zumindest teilweise wissenschaftlich gesicherte Erkenntnisse vorliegen, ist die Problematik der hitzeinduzierten Vergilbung unter dem Einfluß von Temperaturen bis weit über 130°C bisher noch nicht untersucht worden. Erst recht gilt das für evtl. Regenerierungsvorgänge nach der hitzeinduzierten Vergilbung.

Bei verschiedenen Spezialpapieren, u. a. Dekorroh-, Trennroh- und Tapetenrohpapieren wirken jedoch bei der Beschichtung mit speziellen Kunststoffen und deren Trocknung bedeutend höhere Temperaturen als 130°C innerhalb relativ kurzer Zeit, meist unter einer Minute, auf das Material ein.

Beispielsweise erfolgt das Trocknen von mit aufschäumenden PVC-Pasten beschichteten Papieren bei der Herstellung von Schaumtapeten bei Temperaturen über 200°C innerhalb von ca. 45 bis 60 Sekunden.

In diesem Temperaturbereich bewirkte beispielsweise die in "Zellstoff und Papier" (1976) 6, S. 166 - 170 vorgeschlagene Behandlung der Papierbahn mit Dithionitsalz bei eigenen Labortests keine Reduzierung der hitzeinduzierten Vergilbung mehr.

Wie die Abbildung 1 belegt, ist erst bei Temperaturen über 140°C bei praxisnahen Einwirkungszeiten von 42 s ein spürbarer Weißgradabfall feststellbar. Bei diesen Untersuchungen an einem Tapetenrohpapier (Duplexpapier, Oberlage holzfrei, Unterlage holzhaltig) mit noch nicht bezüglich Vergilbungsresistenz optimierter Stoffrezeptur wurde eine teilweise Regeneration des Weißgrades nach Hitzebehandlung in Abhängigkeit von Temperatur sowie Lagerzeit unter Lagerung bei Tageslicht festgestellt. Eine

Weißgradregeneration von Papieren nach hitzeinduzierter Vergilbung war bisher in diesem Umfang nicht bekannt und war auch nicht erwartet worden. Ursache ist vermutlich, daß bisher nur der Einfluß wesentlich geringerer Temperaturen, also z. T. weit unter 130°C, auf den Zellstoff oder auf das Papier untersucht wurden.

- 5 Eine theoretische Deutung dieser Regenerationsvorgänge ist nur bedingt möglich. Durch stärkere Hitzeeinwirkung wird dem Papier vermutlich auch das Restwasser entzogen, das in den Hohlräumen der Zellulosefasern gebunden ist. Dadurch fallen die Faserschläuche in sich zusammen, und der Lichtabsorptionskoeffizient sinkt. Durch die relativ hohe Temperatur tritt eine teilweise Verhornung der quellfähigen Zellulosebestandteile ein, so daß bei anschließender Lagerung des hitzebehandelten Papiers die Fähigkeit
10 zur Feuchtaufnahme aus der Umgebung reduziert ist. Zusätzlich müssen jedoch auch noch kurzwelliges Licht und Sauerstoff zu den komplexen Regenerationsvorgängen an der Zelluloseoberfläche bzw. Papieroberfläche beitragen. Anders ist die stärkere Regenerierung des vergilbten Papiers bei Tageslichtlagerung im Vergleich zur Dunkellagerung nicht zu erklären, wie nachfolgend in Beispielen noch dargestellt wird.

- Besonders günstig im erfindungsgemäßen Sinne hat sich die Herstellung des Rohpapiers im pH-Bereich von 5 bis 10, vorzugsweise 6,5 bis 9,5 erwiesen, unter Zusatz von nicht ionischen, schwach anionischen oder schwach kationischen Retentionsmitteln auf der Basis von Polyacrylamiden bzw. schwach kationischen Retentionsmitteln auf der Basis von Polyamidaminen oder Polyethylenimin, formaldehydrien Naßfestmitteln auf der Basis von Polyamidamin-Epichlorhydrinharzen und schwach kationischen Leimungs-
20 mitteln auf der Basis von Diketendimeren in üblichen bekannten Mengen, bezogen auf den Zellstoff, zur Erzielung ihrer optimalen Wirkung als jeweiliges chemisches Hilfsmittel. Anstatt der üblicherweise verwendeten Neutralleimungsmittel auf der Basis der Diketendimere können ebenfalls weitere Leimungsmittel, wie spezielle Harzleime für den sauren bis schwach alkalischen pH-Bereich, oder Leimungsmittel, vorzugsweise für den neutralen bis alkalischen pH-Bereich, z. B. auf der Basis von Bernsteinsäureanhydriden, Polyurethanen, Maleinsäureanhydriden oder Acrylsäureestern, verwendet werden. Als Füllstoffe können erfindungs-
25 gemäß zusätzlich übliche Weißpigmente, wie z. B. Kalziumkarbonat, Kaolin oder Titandioxid in Anteilen von 5 bis 40 %, vorzugsweise 20 bis 30 %, bezogen auf Zellstoff, zugesetzt werden.

- Durch diese erfindungsgemäße Stoffrezeptur in Verbindung mit dem oder den hygroskopischen Zusätzen wird eine Lösung des Problems der Herstellung eines weitgehend vergilbungsresistenten Rohpapiers gegenüber relativ hoher Temperatur bzw. eines bezüglich Weißgrad teilweise reversiblen Papiers nach
30 Hitzeeinwirkung möglich. Erst durch einen zusätzlichen unpigmentierten oder pigmentierten Oberflächenauftrag, der stark hygroskopische Zusätze enthält, wird ein hitzeresistentes Papier erhalten.

- Als stark hygroskopische Zusätze kommen chemische Hilfsmittel auf der Basis von Polyethylenglykolen mit einem Molekulargewicht unter 1000, vorzugsweise zwischen 100 und 500, Glycerin, Glykol, Sorbit oder Glukose bzw. hygroskopische Salze, wie Chlorkalzium, Chlormagnesium, Kalium- oder Natriumlaktat in
35 Frage. Besonders günstig im erfindungsgemäßen Sinne hat sich der Zusatz von Polyethylenglykol erwiesen, der in Mengen von 0,5 bis 8 g/m² (fest gerechnet), vorzugsweise 1 bis 5 g/m², entweder in Kombination mit üblichen Oberflächenleimungsmitteln, wie z. B. modifizierte Stärken, Karboxymethylzellulose, Polyvinylalkohol oder synthetischen Produkten auf Basis von z. B. Polyurethanen, Maleinsäureanhydriden oder Acrylsäureestern, oder allein auf das Rohpapier aufgebracht wird. Der Anteil
40 an Polyethylenglykol kann dabei zwischen 5 bis 100 %, vorzugsweise 50 bis 100 % der Gesamtmenge der unpigmentierten Beschichtung betragen. Als Beschichtungseinrichtungen können bekannte Auftragswerke, wie z. B. Walzen-(u. a. Leimpresse) oder Luftbürstenauftragswerk, die vorzugsweise innerhalb der Papiermaschine installiert sind, Anwendung finden.

- Wird eine pigmentierte Beschichtung des Papiers aus zusätzlichen Erwägungen, wie verbesserte
45 Bedruckbarkeit, verbesserte Oberflächendichtigkeit gegenüber Wasser und/oder Lösungsmittel o. a. vorgezogen, so hat sich erfindungsgemäß ebenfalls besonders der Zusatz von Polyethylenglykol in Anteilen von 5 bis 100 %, vorzugsweise von 10 bis 60 %, bezogen auf die verwendete Bindemittelmenge in bekannten Streichmassenrezepturen, als vorteilhaft erwiesen. Bekannte Streichmassenzusammensetzungen sind Pigment-Bindemittel-Systeme mit z. B. Kaolin und/oder Kalziumkarbonat als Streichpigment und z. B.
50 synthetische Bindemittel auf Basis wäßriger Copolymerdispersionen von Acrylsäure, Acrylsäureester, Acrylnitril, Vinylacetat, Butadien und Styren allein oder in Kombination mit natürlichen Bindemitteln, wie modifizierte Stärken oder Karboxymethylzellulose.

Als Beschichtungseinrichtungen können bekannte Auftragswerke, wie z. B. Walzen-(u. a. Leimpresse) oder Rakelauftragswerke, wie Messer- oder Rollrakelauftragswerke, Anwendung finden.

Das erfindungsgemäß hergestellte, mit einem zusätzlichen Oberflächenauftrag versehene Papier hoher Vergilbungsresistenz, vorzugsweise gegenüber relativ starker Temperatureinwirkung und guter Weißgradregeneration nach Hitzeeinwirkung ist besonders geeignet als Trägermaterial für spezielle Tapeten mit vor allem nicht vollflächigem PVC-Schaumauftrag, mehrfach verwendbare Trennpapiere für Kunstleder-
 5 bahnen oder für andere unbeschichtete bzw. beschichtete Spezialpapiere, die besonders hohen Temperaturen während ihrer Weiterverarbeitung ausgesetzt sind.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen näher erläutert.

10 Beispiel 1

Erfindungsgemäß wurde ein Rohpapier variierter Zellstoff-Zusammensetzung und -beschaffenheit hergestellt:

75 % Kiefersulfat-Zellstoff

15 25 % Eukalyptus-Zellstoff bzw. Birkensulfat-Zellstoff

Mahlgrad 35 °SR (Schopper-Riegler)

pH-Wert 8,5

Dem Zellstoffgemisch wurden in weiteren Versuchen jeweils wirkungsgleiche Mengen (auf atro Zellstoff gerechnet) an Retentionsmitteln, formaldehydfreien Naßfestmitteln und Neutralleimungsmitteln unterschiedlicher Ionenladung zugegeben und dann erst das Papierblatt gebildet.

Die Papiere wurden anschließend in einem speziellen Labortrockner vom Typ LTF der Werner Mathis AG/Niederhasli einer konstanten praxisnahen Hitzebehandlung von 220°C während 42 s unterworfen. Der o. g. Labortrockner gestattet es, das auf einem Stützrahmen befestigte Prüfmaterial direkt in den Trockenkanal einzufahren und damit exakt die gewählte Temperatur einzuhalten. Die hitzeinduzierte Papiervergilbung
 25 wurde als Vergilbungsfaktor VF erfaßt.

Der Vergilbungsfaktor wurde errechnet als Quotient aus der Weißgrad Differenz vor und sofort nach Hitzebehandlung des Papiers und dem Ausgangsweißgrad nach folgender Gleichung:

$$30 \quad VF = \frac{(WG_1 - WG_2)}{WG_1} \cdot 100 \%$$

35 WG_1 = Ausgangsweißgrad des Prüfmediums (Papier)

WG_2 = Weißgrad nach Behandlung des Prüfmediums (Papier)

Der Weißgrad wurde nach der ASTM-Methode E 313-73 auf der Grundlage einer Farbdifferenzformel errechnet mittels eines bekannten Hunterlab-Farbmeßgerätes.

Ein geringerer Vergilbungsfaktor bedeutet demnach eine stärkere Vergilbungsresistenz.

40 Folgende Ergebnisse mit den verschiedenen verwendeten Hilfsmitteln wurden erhalten (in Klammer zum Vergleich die nach UV-Bestrahlung erhaltenen Vergilbungsfaktoren, s. Beispiel 2):

45

50

55

a) Versuchsreihe Retentionsmittel

	VF, %	
Zellstoff allein	34,3	(2,7)
(75 % Kiefernulfat-Zellstoff)		
(25 % Eukalyptussulfat-Zellstoff)		
<u>Polyacrylamide</u>		
- nicht ionisch	36,0	(3,9)
- schwach anionisch	42,8	(3,2)
- mittel anionisch	43,3	(6,7)
- schwach kationisch	44,3	(6,4)
- stark kationisch	44,6	(5,3)
- sehr stark kationisch	45,3	(4,6)
<u>Polyethylenimine</u>		
- schwach kationisch	44,4	(9,5)
- stark kationisch	45,7	
<u>Polyamidamine</u>		
- schwach kationisch	45,7	(5,3)
- stark kationisch	46,4	

40 Alle untersuchten Retentionsmittel verschlechterten die Vergilbungsresistenz der Papiere. Den geringsten negativen Einfluß haben nicht ionische, schwach ionische, schwach anionische bzw. schwach kationische Retentionsmittel.

Da der Einsatz von Retentionsmittel aus wirtschaftlichen Gründen bei der Papierherstellung erforderlich ist, sollten o. g. Retentionsmittel geringer Ionenstärke Anwendung finden.

45

50

55

b) Versuchsreihe formaldehydfreie Naßfestmittel

	VF, %	
5		
		Zellstoff allein
	60,1	(6,5)
		(75 % Kiefern-sulfat-Zellstoff)
10		(25 % Birkensulfat-Zellstoff)
		<u>Polyamidamin-Epichlorhydrinharze</u>
15		- schwach kationisch
	60,5	(4,5)
		- mittel kationisch
	61,3	(0,9)
		- stark kationisch
	74,7	(<0,1)

20

Im Vergleich zur Zellstoffrezeptur in der Versuchsreihe a) machte sich der Austausch von Eukalyptus-Zellstoff durch Birken-Zellstoff negativ auf die Vergilbungsresistenz bemerkbar.

25 Auch die Naßfestmittel verschlechtern die Vergilbungsresistenz der Papiere. Falls ein Einsatz von formaldehydfreien Naßfestmitteln im Papier aus zusätzlichen Qualitätsanforderungen nicht vermeidbar ist, sollten schwach kationische Naßfestmittel Anwendung finden.

c) Versuchsreihe Neutralleimungsmittel auf Basis

30

Diketendimere

	VF, %	
35		
		Zellstoff allein
	24,7	(2,0)
		(75 % Kiefern-sulfat-Zellstoff)
		(25 % Eukalyptus-Zellstoff
40		+ 25 % Kalziumkarbonat, bezogen
		auf atro Zellstoff)
		<u>Diketendimere</u>
45		- schwach kationisch
	26,0	(<0,01)
		- mittel kationisch
	28,7	(<0,01)
		- stark kationisch
	332,	(<0,01)
50		

Im Vergleich zur Zellstoffrezeptur in der Versuchsreihe a) wird die Vergilbungsresistenz durch den Zusatz an Kalziumkarbonat als Füllstoff verbessert.

55 Auch Neutralisationsmittel auf Basis von Diketendimeren verschlechtern die Vergilbungsresistenz der Papiere. Wiederum ist der geringste Einfluß bei diesen chemischen Hilfsmitteln gegeben, wenn nur - schwache Kationaktivität vorliegt.

Beispiel 2

Die gemäß Beispiel 1 hergestellten Papiere aus Zellstoff-Hilfsmittel-Gemischen wurden statt einer Hitzebehandlung (hitzeinduzierte Vergilbung) einer Bestrahlung mit energiereichem ultravioletten Licht (lichtinduzierte Vergilbung) unterworfen und ebenfalls der Vergilbungsfaktor gemäß Beispiel 1 ermittelt.

Die UV-Bestrahlung der Papiere erfolgte in einem bekannten Schnellbelichtungstischgerät "Suntest" der Quarzlampen GmbH, Hanau während 64 Stunden. In diesem "Suntest" ist ein hochintensiver Xenonstrahler eingebaut, der in Verbindung mit einem Filtersystem ein Spektrum abstrahlt, das dem Sonnenlicht angepaßt ist. Die dabei sich bildende Ozonmenge liegt weit unterhalb der von der Gesundheitsbehörde zugelassenen MAK-Grenzwerte. Mit diesem Gerät ist eine zeitliche Raffung von Belichtungsvorgängen möglich.

Es galt nun zu ermitteln, ob ein statistisch gesicherter Zusammenhang zwischen der hitze- und lichtinduzierten Papiervergilbung bei den o. g. Prüfbedingungen besteht. Dazu wurden Korrelationsberechnungen zwischen den verschiedenen Vergilbungsfaktoren vorgenommen. Erwartungsgemäß wurde keine Korrelation festgestellt. Die ermittelten Korrelationskoeffizienten betrugen zwischen 0,34 und 0,02 für die betrachteten Papiere gemäß Beispiel 1, Versuchsreihen a) bis c). Die Zahl der Einzelwerte für die Korrelationsbetrachtungen war 10 bis 15, je nach Versuchsreihe.

Daraus kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die licht- und hitzeinduzierte Vergilbung von Papierblättern aus gebleichten Zellstoffen und chemischen Hilfsmitteln nach völlig unterschiedlichen physikochemischen Reaktionsmechanismen erfolgt. Gleiches wurde auch für die Weißgradregeneration nach Behandlung mit Licht oder Temperatur ermittelt.

Auf dieser Erkenntnis aufbauend wird in den weiteren Beispielen die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe der Herstellung eines weitgehend hitzeresistenten Papiers durch Zusatz hygroskopischer Substanzen am Beispiel von Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht unter 500 dargestellt.

Beispiel 3

Erfindungsgemäß wurde ein Rohpapier folgender Zusammensetzung und Beschaffenheit hergestellt:

75 % Kiefersulfat-Zellstoff
25 % Eukalyptus-Zellstoff
+ 20 % Kalziumkarbonat
Mahgrad 35 °SR
pH-Wert 8,5

Dieses Rohpapier enthielt erfindungsgemäß ein schwach anionisches Retentionsmittel auf der Basis von Polyacrylamid, ein schwach kationisches formaldehydfreies Naßfestmittel auf der Basis von Polyamidamin-Epichlorhydrinharz und ein schwach kationisches Neutrallleimungsmittel auf der Basis von Diketendimer.

Auf das erfindungsgemäß hergestellte Rohpapier wurden 2 bzw. 5 g/m² (fest gerechnet) Polyethylenglykol (PEG) mit einem Molekulargewicht von 400 in einer Laborstreichanlage (Drahtrake) aufgebracht und diese so beschichteten Papiere einer Hitzebehandlung gemäß Beispiel 1 unterworfen. Der jeweilige Vergilbungsfaktor (VF) wurde nach Beispiel 1 ermittelt:

VF, %					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
erfindungsgemäß hergestelltes Papier	27,9	20,6	14,5	10,7	16,4

Beispiel 2

Die gemäß Beispiel 1 hergestellten Papiere aus Zellstoff-Hilfsmittel-Gemischen wurden statt einer Hitzebehandlung (hitzeinduzierte Vergilbung) einer Bestrahlung mit energiereichem ultravioletten Licht (lichtinduzierte Vergilbung) unterworfen und ebenfalls der Vergilbungsfaktor gemäß Beispiel 1 ermittelt.

Die UV-Bestrahlung der Papiere erfolgte in einem bekannten Schnellbelichtungstischgerät "Suntest" der Quarzlampen GmbH, Hanau während 64 Stunden. In diesem "Suntest" ist ein hochintensiver Xenonstrahler eingebaut, der in Verbindung mit einem Filtersystem ein Spektrum abstrahlt, das dem Sonnenlicht angepaßt ist. Die dabei sich bildende Ozonmenge liegt weit unterhalb der von der Gesundheitsbehörde zugelassenen MAK-Grenzwerte. Mit diesem Gerät ist eine zeitliche Raffung von Belichtungsvorgängen möglich.

Es galt nun zu ermitteln, ob ein statistisch gesicherter Zusammenhang zwischen der hitze- und lichtinduzierten Papiervergilbung bei den o. g. Prüfbedingungen besteht. Dazu wurden Korrelationsberechnungen zwischen den verschiedenen Vergilbungsfaktoren vorgenommen. Erwartungsgemäß wurde keine Korrelation festgestellt. Die ermittelten Korrelationskoeffizienten betrugen zwischen 0,34 und 0,02 für die betrachteten Papiere gemäß Beispiel 1, Versuchsreihen a) bis c). Die Zahl der Einzelwerte für die Korrelationsbetrachtungen war 10 bis 15, je nach Versuchsreihe.

Daraus kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die licht- und hitzeinduzierte Vergilbung von Papierblättern aus gebleichten Zellstoffen und chemischen Hilfsmitteln nach völlig unterschiedlichen physikochemischen Reaktionsmechanismen erfolgt. Gleiches wurde auch für die Weißgradregeneration nach Behandlung mit Licht oder Temperatur ermittelt.

Auf dieser Erkenntnis aufbauend wird in den weiteren Beispielen die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe der Herstellung eines weitgehend hitzeresistenten Papiers durch Zusatz hygroskopischer Substanzen am Beispiel von Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht unter 500 dargestellt.

Beispiel 3

Erfindungsgemäß wurde ein Rohpapier folgender Zusammensetzung und Beschaffenheit hergestellt:

75 % Kiefersulfat-Zellstoff
25 % Eukalyptus-Zellstoff
+ 20 % Kalziumkarbonat
Mahlgrad 35 °SR
pH-Wert 8,5

Dieses Rohpapier enthielt erfindungsgemäß ein schwach anionisches Retentionsmittel auf der Basis von Polyacrylamid, ein schwach kationisches formaldehydfreies Naßfestmittel auf der Basis von Polyamidamin-Epichlorhydrinharz und ein schwach kationisches Neutralleimungsmittel auf der Basis von Diketendimer.

Auf das erfindungsgemäß hergestellte Rohpapier wurden 2 bzw. 5 g/m² (fest gerechnet) Polyethylenglykol (PEG) mit einem Molekulargewicht von 400 in einer Laborstreichanlage (Drahtrake) aufgebracht und diese so beschichteten Papiere einer Hitzebehandlung gemäß Beispiel 1 unterworfen. Der jeweilige Vergilbungsfaktor (VF) wurde nach Beispiel 1 ermittelt:

	VF, %				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
erfindungsgemäß hergestelltes Papier	27,9	20,6	14,5	10,7	16,4

Rohpapier mit unpig-
mentiertem Ober-
flächenauftrag (PEG)

5	- 2 g/m ²	26,8	20,1	10,7	6,4	12,2
	- 5 g/m ²	16,6	9,6	1,7	0	3,8

10

(1) sofort nach Hitzebehandlung

(2) nach 15 d Lagerung des hitzebehandelten Papiers
im Dunkeln

15

(3) nach 15 d Lagerung des hitzebehandelten Papiers
unter Tageslicht

20

(4) nach 36 d Lagerung des hitzebehandelten Papiers
unter Tageslicht

(5) nach 150 d Lagerung des hitzebehandelten Papiers
unter Tageslicht

25

Wie Abbildung 2 zeigt, ist die Vergilbungsresistenz gegenüber Hitze-
einwirkung durch steigende PEG-
Zusätze wesentlich verbessert. Unerwartet ist die starke Weißgradregeneration des hitzebehandelten
Papiers bei Lagerung unter Tageslicht. Nach 36 Tagen Lagerung wies das mit 5 g/m² PEG beschichtete
Papier sogar einen um ca. 1,5 % absolut höheren Weißgrad als der Ausgangsweißgrad des Papiers, also
vor Hitzebehandlung, auf. Aber auch bei Dunkellagerung regeneriert sich der Weißgrad der mit PEG be-
schichteten Papiere stärker. Erst nach 150 d Lagerung unter Tageslicht erhöht sich dann wieder erwar-
tungsgemäß durch Alterungsprozesse der Vergilbungsfaktor. Aber auch hierbei weisen die mit PEG
behandelten Papiere eindeutige Vorteile im Regenerationsverhalten gegenüber dem unbehandelten Rohpa-
pier aus.

35

Ähnliche Ergebnisse wurden ebenfalls mit den bereits genannten anderen hygroskopischen Mitteln
erhalten.

Korrelationsbetrachtungen analog Beispiel 2 zwischen den Ergebnissen einer licht- und hitzeinduzierten
Vergilbung des gemäß Beispiel 3 hergestellten Papiers ergaben wiederum keinen statistisch gesicherten
Zusammenhang. Demnach gelten auch für mit PEG behandelte Papiere die bereits unter Beispiel 2
vermuteten unterschiedlichen physikochemischen Reaktionsmechanismen.

40

Beispiel 4

45

Das gemäß Beispiel 3 erfindungsgemäß zusammengesetzte Rohpapier wurde in einer Laborstreichan-
lage (Drahtrolle) mit einer pigmentierten Streichmasse folgender Zusammensetzung beschichtet:

100 Teile (fest) Kalziumkarbonat

10 Teile (fest, auf Pigment berechnet) Acrylsäureester-Copolymerdispersion

50 + 1 bzw. 5 Teile (fest, auf Pigment berechnet) Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 400

Der Strichauftrag auf dem Rohpapier betrug konstant 12 g/m² (fest gerechnet).

Die Papiere wurden wiederum einer Hitzebehandlung analog Beispiel 1 unterworfen. Der jeweilige
Vergilbungsgrad wurde nach Beispiel 1 ermittelt:

55

	VF, %	
	(1)	(2)
5		
10		
erfindungsgemäß her-		
gestelltes Rohpapier	27,9	14,5
15		
Rohpapier mit pigmen-		
tiertem Oberflächen-		
auftrag		
- ohne PEG-Zusatz	24,1	14,5
20		
- mit 1 Teil PEG-Zusatz	25,1	13,9
- mit 5 Teilen PEG-Zusatz	26,5	12,3

- 25 (1) sofort nach Hitzebehandlung
 (2) nach 15 d Lagerung des hitzebehandelten Papiers unter
 Tageslicht

30 Durch den Pigmentstrich wird die Vergilbungsresistenz im Vergleich zum Rohpapier etwas verbessert.
 Die Vergilbungsfaktoren der mit PEG-Zusätzen gestrichenen Papiere sind sofort nach Hitzebehandlung
 etwas höher als die der gestrichenen Papiere ohne PEG-Zusatz. Das ist begründet durch das prozentual
 geringere Hohlraumvolumen der Pigmentschicht, die zusätzlich noch PEG-Zusätze enthalten.
 35 Der Vorteil eines PEG-Zusatzes macht sich dagegen wiederum bei der Weißgradregeneration bemerk-
 bar. Bei 12 g/m² Strichauftrag hat das Rohpapier erfahrungsgemäß noch einen beachtlichen Einfluß auf die
 Vergilbung gestrichener Papiere. Deshalb sind auch nach einer Regenerationsdauer der hitzebehandelten
 Papiere von 14 Tagen keine Unterschiede in den Vergilbungsfaktoren von Rohpapier und pigmentgestrichen-
 40 nem Papier ohne PEG-Zusatz feststellbar. Dagegen verbessert sich mit wachsendem PEG-Anteil im Strich
 die Weißgradregeneration, charakterisiert durch einen niedrigeren Vergilbungsfaktor.

Ansprüche

- 45 1. Verfahren zur Herstellung von vergilbungsresistenten Papierbahnen aus Zellstoff unter Zusatz von
 Leimungsmitteln, Füllstoffen, Retentionsmittel und Naßfestmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Papier-
 bahn aus Sulfatzellstoff von Pappel-, Eukalyptus- und Kiefernholz im Verhältnis von 15:85 bis 85:15 besteht
 mit einem Mahlgrad von 15 bis 60° SR und daß die Papierbahn mit einem Oberflächenauftrag aus einem
 50 stark hygroskopischen Zusatz versehen wird, der 5 bis 100 % der Bindemittelmenge ausmacht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Zellstoffgemisches
 vorzugsweise 6,5 bis 9,5 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Zellstoffgemisch nichtionische,
 schwach anionische oder schwach kationische Retentionsmittel auf der Basis von Polyacrylamiden bzw. -
 55 schwach kationische Retentionsmittel auf der Basis von Polyethylenimin oder Polyamidimin, schwach
 kationische formaldehydfreie Naßfestmittel auf der Basis von Polyamidamin-Epichlorhydrinharzen und -
 schwach kationische Leimungsmittel auf der Basis von Diketendimeren zugesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Leimungsmittel im schwach sauren oder alkalischen Bereich Leimungsmittel auf der Basis von Bernsteinsäureanhydriden, Polyurethanen, Maleinsäureanhydriden, Acrylsäureestern sowie Harzlaime Anwendung finden.

5 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Zellstoff zusätzlich Füllstoffe, wie Kalziumkarbonat, Kaolin oder Titandioxid in Anteilen von 5 bis 40 %, vorzugsweise 20 bis 30 %, bezogen auf den Zellstoff, zugesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenauftrag pigmentiert ist und der Anteil der hygroskopischen Zusätze 10 bis 60 % der Bindemittelmenge beträgt.

10 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der unpigmentierte Oberflächenauftrag mit bekannten üblichen Beschichtungseinrichtungen, wie Walzenauftragswerk, z. B. Leimpresse, oder Luftbürstenauftragswerk und vorzugsweise mit Zusätzen von Polyethylenglykolen erfolgt bei Auftragsmengen von 1 bis 5 g/m² (fest gerechnet), entweder in Kombination mit üblichen Oberflächenleimungsmitteln, wie modifizierte Stärken, Karboxymethylzellulose, Polyvinylalkohol oder synthetische Produkte, oder als alleinige Beschichtung von Polyethylenglykol.

15 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der pigmentierte Oberflächenauftrag mit bekannten üblichen Beschichtungseinrichtungen, wie Walzen-, Messer- oder Rollraket-Auftragswerk, und vorzugsweise mit Zusätzen von Polyethylenglykolen zu bekannten üblichen Streichmassen-Zusammensetzungen, wie Pigment-Bindemittel-Systemen mit z. B. Kaolin und/oder Kalziumkarbonat als Streichpigment und z. B. synthetischen Bindemitteln auf Basis wäßriger Copolymerdispersionen von Acrylsäure, Acrylsäureester, Acrylnitril, Vinylacetat, Butadien und Styren allein oder in Kombination mit natürlichen Bindemitteln, wie z. B. modifizierte Stärken oder Karboxymethylzellulose, erfolgt.

20 9. Verwendung der mit zusätzlichem Oberflächenauftrag versehenen, getrockneten Papierbahn, hergestellt nach Anspruch 1 bis 8, als vergilbungsresistentes Trägermaterial, insbesondere gegenüber Hitzeeinwirkung in einem Temperaturintervall von 100 bis 250°C, vorzugsweise über 150°C, z. B. für spezielle Tapeten mit PVC-Schaumaufrag, mehrfach verwendbares Trennpapier für Kunstlederbahnen oder für andere unbeschichtete bzw. beschichtete Spezialpapiere.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Papierbahn vorzugsweise aus Sulfatzellstoff von Kiefern und Eukalyptusholz besteht mit einem Mahlgrad von 25 bis 45° SR im Verhältnis von 75:25 bis 50:50.

30 11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenglykol ein Molekulargewicht unter 1000 hat, vorzugsweise zwischen 100 und 500.

35

40

45

50

55

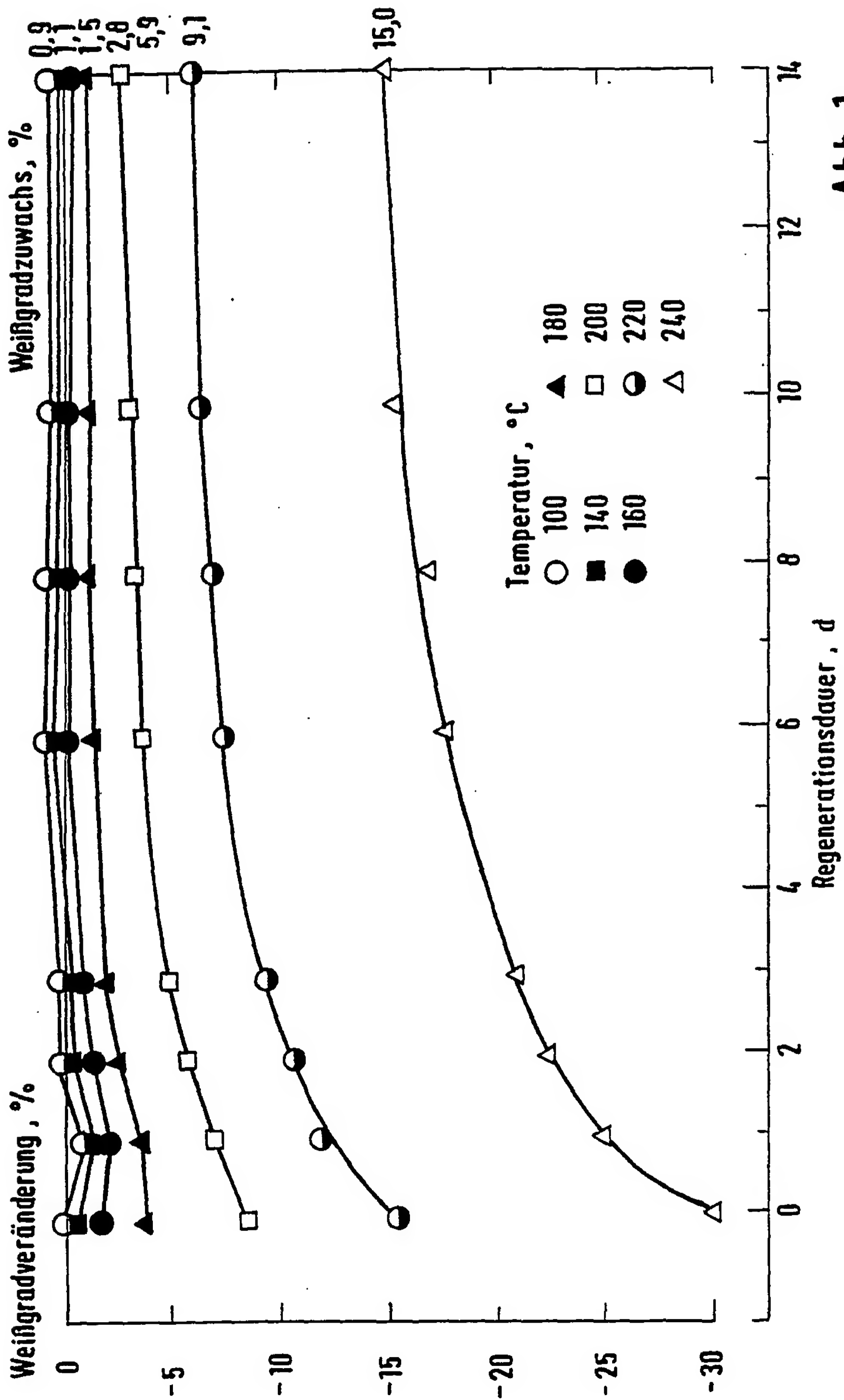


Abb. 1

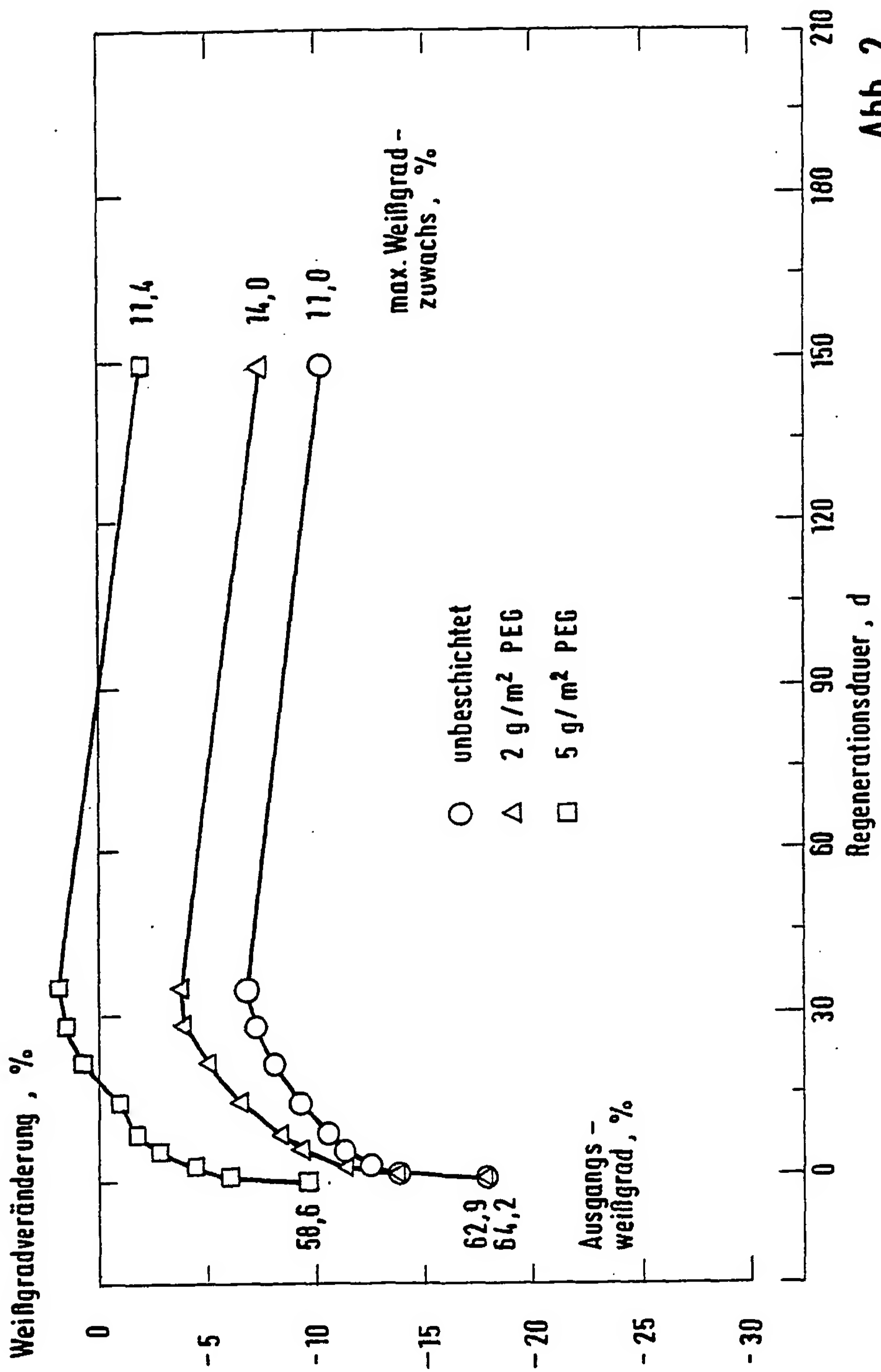


Abb. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 8897

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X,Y	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 53, Nr. 4, Oktober 1982, Seite 434, Zusammenfassung Nr. 3920, Appleton, Wisconsin US; P.G. SEKACHEV et al: "Substrate domestic for forming artificial leather" & Bumazh. Prom. no. 2: 18-19 (Feb. 1982) * Insgesamt *	1,6-9	D 21 H 1/10
Y	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 55, Nr. 9, März 1985, Seite 1046, Zusammenfassung Nr. 9868, Appleton, Wisconsin, US; E.R. VALLS: "Use of polyacrylamides in paper (as) additives for increasing dry strength" & Prod. Quim. Auxil. Ind. Papelera (Curso) 1982: 139-152 (1984) * Insgesamt *	1,3,4, 10	
P,Y	EP-A-0 223 922 (KÄMMERER) * Seiten 3-5 *	1,3-5,8 -10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
A	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 55, Nr. 6, Dezember 1984, Seite 751, Zusammenfassung Nr. 7156, Appleton, Wisconsin, US; & JP-A-83 193 267 (UNITIKA) 10-11-1983 * Insgesamt *	1,9	D 21 H
A	US-A-2 568 849 (G.A. FASOLD et al.) * Spalte 3, Zeile 9 - Spalte 7, Zeile 7; Beispiele I,II; Spalte 12, Zeilen 6-11 *	1,9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23-12-1987	Prüfer NESTBY K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL-4)
A	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 51, Nr. 3, September 1980, Seite 360, Zusammenfassung Nr. 3245, Appleton, Wisconsin, US; & JP-A-79 96 108 (MITSUBISHI PAPER MFG. CO. LTD) 30-07-1979 * Insgesamt * ---	1,6,8	
A	DE-A-2 949 306 (LETRON) ---		
A	TAPPI, Band 53, Nr. 10, Oktober 1970, Seiten 1900-1904; G.B. KELLY, Jr. et al.: "Study of polyethylene glycols as lubricants for paper coatings" ---		
A	US-A-2 819 986 (D.G. EDWARDS et al.) ---		
A	US-A-4 282 054 (J.A. MATTOR et al.) ---		
A	DE-A-2 118 649 (PAPIERWERKE WALDHOF-ASCHAFFENBURG) -----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23-12-1987	Prüfer NESTBY K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			